

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000525

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0402437
Filing date: 09 March 2004 (09.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 08 July 2005 (08.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE LA DATE DE RECEPTION DU
DOCUMENT DE PRIORITE OU DU NUMERO DE LA
DEMANDE ANTERIEURE

(instruction administrative 323.a), b) et c) du PCT)

Expéditeur : L'OFFICE RECEPTEUR

Destinataire :

Demande internationale n° PCT/FR2005/000525
Date du dépôt international (jour/mois/année) (04/03/2005) 04 MARS 2005

**Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes**

**1211 GENEVE 20
SUISSE**

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 21970PC ATOR	Date d'expédition (jour/mois/année) (06/07/2005) 06 JUILLET 2005
--	--

Déposant ARKEMA

1. ☐ L'office récepteur signale la réception du ou des documents de priorité indiqués ci-dessous le
2. ☒ L'office récepteur signale la réception d'une demande de préparation et de transmission au Bureau international du ou des documents de priorité indiqués ci-dessous le **04 mars 2005**

Identification du ou des documents de priorité :

date de priorité

n° de la demande antérieure

pays ou office régional
ou office récepteur du PCT

**09 mars 2004
(09/03/2004)**

0402437

FRANCE

Nom et adresse postale de l'office récepteur
**Institut National de la Propriété Industrielle
97, boulevard Carnot - 59040 Lille Cedex**
Télécopie : **03.28.36.34.81**

Affaire suivie par : **Anne-Marie GEORGES**

Téléphone : **03.28.36.34.20**



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 JUIN 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M+Planché', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 03

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

saifu
N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 e II / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 09 MARS 2004 LIEU 75 INPI PARIS 34 SP N° D'ENREGISTREMENT 0402437 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 09 MARS 2004 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 09 MARS 2004		NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET HIRSCH-POCHART 34, rue de Bassano 75008 PARIS FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 21970 ATOR 179			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE FABRICATION D'ELECTRODE, ELECTRODE AINSI OBTENUE ET SUPERCONDENSATEUR LA COMPRENANT			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	4/8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	91218, 010 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 9 MARS 2004 LIEU 75 INPI PARIS 34 SP N° D'ENREGISTREMENT 0402437 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		POCHART
Prénom		François
Cabinet ou Société		Cabinet HIRSCH-POCHART
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	34, rue de Bassano
	Code postal et ville	75101018 PARIS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01.53.23.92.10
N° de télécopie (facultatif)		01.47.23.49.13
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		
Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input checked="" type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		
Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] []		
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris, le 9 mars 2004 VIEILLEFOSSE Jean-Claude		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI

5

PROCEDE DE FABRICATION D'ELECTRODE, ELECTRODE AINSI
OBTENUE ET SUPERCONDENSATEUR LA COMPRENANT

10 L'invention a pour objet un procédé de préparation de
matériau constitutif d'électrodes destinées notamment aux
cellules de stockage d'énergie à double couche
électrochimique (supercondensateurs). L'invention vise
aussi les électrodes ainsi obtenues et les
15 supercondensateurs les contenant.

Les cellules de stockage appelées "supercapacités",
"supercondensateur" ou EDLC ("Electric Double Layer
Capacitors", Condensateur à Double Couche Electrique) sont
constituées de collecteurs de courant sur lesquels est
20 appliquée une matière active comprenant des matériaux
carbonés. Ce système est ensuite immergé dans un solvant
contenant un sel et permet de stocker l'énergie électrique
pour une utilisation ultérieure.

Les matériaux carbonés sont constitués en grande
25 partie de charbon. Ces dernières années s'est développée
une nouvelle technique comprenant l'association de charbon
avec des nanotubes de carbone (NTC), éventuellement en
association avec des oxydes métalliques (CN1388540). Le
document LIU et al, Chinese Journal of Power Sources, Vol.
30 26, No. 1, 36, février 2002 décrit les caractéristiques
capacitives d'une électrode composite en nanotubes de
carbone/charbons actifs. Ce document décrit que les
mélanges NTC/charbon conduisent à une capacitance accrue et
de meilleures caractéristiques d'autodécharge. Il n'y a
35 aucune description particulière du procédé de fabrication
des électrodes.

Aucun document cependant ne décrit un procédé de
fabrication, notamment industrialisable, et qui traite du

problème du vieillissement des électrodes qui est pourtant un des plus fondamentaux, du point de vue applicatif, puisque le supercondensateur est supposé avoir une certaine durée de vie.

5 L'invention propose donc un procédé permettant de fabriquer des électrodes à base d'un mélange de charbon actif (CA) et de nanotubes de carbone (NTC) qui ont de bonnes propriétés de vieillissement.

L'invention fournit donc un procédé de préparation
10 d'électrode à base de charbon actif et de nanotubes de carbone sur un collecteur comprenant les étapes suivantes: (a) mélange d'une matière pulvérulente carbonée de départ et d'un solvant, (b) ajout d'un liant polymère et mélange jusqu'à homogénéisation, (c) séchage de la pâte, (d)
15 éventuellement malaxage de la pâte, et (d) recouvrement du collecteur.

Selon un mode de réalisation, l'étape a) est effectuée par ultrasonication.

Selon un mode de réalisation, l'étape a) est effectuée
20 à une température d'au moins 50°C.

Selon un mode de réalisation, la matière pulvérulente carbonée de départ de l'étape a) est obtenue par un procédé comprenant les étapes suivantes: (f) dispersion des nanotubes de carbone dans un solvant, de préférence de
25 l'eau, (g) ajout du charbon actif et mélange, (h) séchage en la matière pulvérulente carbonée de départ.

Selon une variante de ce mode de réalisation, on procède à une ultrasonication après ajout du charbon actif.

Selon un mode de réalisation, la matière pulvérulente
30 carbonée de départ est un mélange de charbon actif et de nanotubes de carbone, dans une proportion pondérale allant de 95/5 à 50/50.

Selon un mode de réalisation, le liant est une suspension aqueuse de PTFE ou de styrène/butadiène.

35 Selon un mode de réalisation, l'étape d) est effectuée jusqu'à fibrillation du liant.

L'invention fournit aussi un procédé de préparation d'une pâte à base de charbon actif et de nanotubes de

carbone comprenant les étapes a) à d) du procédé selon l'invention.

L'invention fournit encore une électrode à vieillissement amélioré obtenue par le procédé selon l'invention et un supercondensateur comprenant au moins une telle électrode.

L'invention est maintenant décrite plus en détails dans la description qui suit.

L'invention est basée sur un procédé de préparation particulier.

On mélange, en particulier sous ultrasons pendant une durée par exemple comprise entre 5 et 60 minutes, la matière première carbonée (CA/NTC) en suspension dans le solvant (à une température supérieure à 50°C, par exemple de 50 à 80°C).

On ajoute le liant (en particulier ceux en suspension aqueuse) jusqu'à homogénéisation.

On sèche pour évaporer le solvant.

Eventuellement on malaxe la pâte pour obtenir la fibrillation du PTFE quand il est utilisé comme liant

Enfin on recouvre les collecteurs.

Selon une variante avantageuse, la matière première carbonée est préparée comme suit:

On disperse, par exemple à l'aide d'un dispositif de type Ultra-Turrax les NTCs dans de l'eau pendant 1 à 30 minutes. Puis on ajoute le CA sous agitation mécanique. On procède à une ultrasonication pendant 1 à 30 minutes. Enfin on filtre et on sèche.

Le procédé selon l'invention, et sa variante, ont par ailleurs une influence bénéfique sur la densité de l'électrode, sa processabilité et/ou sa tenue mécanique.

L'invention concerne aussi les électrodes fabriquées selon le procédé cité, qui présentent un vieillissement amélioré.

Ces électrodes sont utiles pour la fabrication de cellules de stockage d'énergie à double couche électrochimique (supercondensateur EDLC).

Outre le vieillissement, l'invention permet l'augmentation de la conductivité et/ou la capacitance en fonction de la densité de courant. Un autre avantage de l'invention est que les cellules de stockage d'énergie
5 présentent un bon compromis entre la densité d'énergie et la densité de puissance, présentent un comportement amélioré vis à vis de la résistance interne et/ou une capacitance maintenue pour des densités de courant élevées.

Le charbon actif utilisé est tout type de charbon
10 classiquement utilisé. On peut citer les charbons issus de matériaux lignocellulosiques (pin, noix de coco, etc). A titre de charbons actifs, on peut citer ceux décrits dans la demande au nom de la demanderesse WO-A-0243088. Tout autre type de charbon actif est efficace. Le charbon actif
15 peut être obtenu par activation chimique ou de manière préférentielle par activation thermique ou physique. Le charbon actif est de préférence broyé à une taille exprimée en d_{50} inférieure à environ 30 micromètres et de préférence à un d_{50} d'environ 10 micromètres. La teneur en cendres des
20 charbons est de préférence inférieure à 10%, avantageusement inférieure à 5%. Ces charbons actifs sont disponibles dans le commerce ou peuvent être préparés par des méthodes connues.

Les nanotubes de carbone (NTCs) sont aussi connus et
25 sont en général constitués de feuillets de graphite enroulés en un ou plusieurs feuillets (Single Wall Nanotube SWNT ou Multi Wall Nanotube MWNT). Ces NTCs sont disponibles dans le commerce ou peuvent être préparés par des méthodes connues.

30 On peut utiliser d'autres constituants et tiers corps. Notamment on peut citer les nanotubes recouverts de polymère conducteur en vue d'améliorer leur comportement faradique ou les nanotubes dopés par un oxyde métallique. Selon un mode de réalisation privilégié, le matériau
35 carboné constitutif de l'électrode consiste en charbon actif et NTCs.

Peuvent être utilisés comme liant polymère par exemple les polymères thermoplastiques ou élastomères ou leurs

mélanges solubles dans ledit solvant. Parmi ces polymères, on peut citer en particulier polyéthers, tels que le polyoxyéthylène (POE), le polyoxypropylène (POP) et/ou les polyalcools tels que l'alcool polyvinylique (PVA), les
5 copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et le styrène/butadiène. On utilise avec avantage des liants en suspension aqueuse.

De préférence, le mélange charbon/NTC est mélangé avec le polymère en un ratio pondéral de 99/1 à 70/30, de
10 préférence de 98/2 à 90/10.

Le solvant peut être tout solvant aqueux ou organique tel que l'acétonitrile ou l'éthanol.

Un supercondensateur EDLC type est composé de : (1) une paire d'électrodes dont au moins une (et de préférence
15 les deux) est une électrode à pâte carbonée selon l'invention, (2) un séparateur poreux conducteur d'ions contenant un électrolyte, et (3) un collecteur imperméable aux ions pour assurer le contact électrique avec les électrodes.

20 Pour la fabrication d'électrodes (1), on part de la pâte ou barbotine obtenue comme ci-dessus que l'on applique sur un support puis on évapore le solvant pour former un film. Ensuite, la pâte obtenue est appliquée sur un support notamment par enduction. Il est avantageux que l'enduction
25 soit réalisée sur un support pelable, par exemple à l'aide d'un gabarit, en général de forme plane.

Ensuite, le solvant est évaporé, par exemple sous une hotte. On obtient un film dont l'épaisseur dépend notamment de la concentration de la pâte de charbon et des paramètres
30 de dépôt, mais qui est en général comprise entre quelques micromètres et un millimètre. Par exemple, l'épaisseur est comprise entre 100 et 500 micromètres.

Les électrolytes appropriés à utiliser pour produire des supercondensateurs EDLC consistent en tout milieu
35 hautement conducteur d'ions tels qu'une solution aqueuse d'un acide, d'un sel ou d'une base. Si désiré, les électrolytes non-aqueux peuvent aussi être utilisés tels que le tétraéthylammonium tétrafluoroborate (Et_4NBF_4) dans

l'acétonitrile ou la gamma-butyrolactone ou le carbonate de propylène.

Une des électrodes peut être composée d'un autre matériau connu dans le métier.

5 Entre les électrodes se trouve un séparateur (2), généralement en un matériau hautement poreux dont les fonctions sont d'assurer une isolation électronique entre les électrodes (1) tout en laissant passer les ions de l'électrolyte. De manière générale on peut utiliser tout
10 séparateur conventionnel dans un supercondensateur EDLC à haute densité de puissance et d'énergie. Le séparateur (2) peut être une membrane perméable aux ions qui permet aux ions de traverser, mais empêche les électrons de passer.

 Le collecteur de courant (3) imperméable aux ions peut
15 être tout matériau conducteur électrique qui est non conducteur aux ions. Des matériaux satisfaisants à utiliser pour produire ces collecteurs comprennent : le charbon, les métaux en général tel que aluminium, les polymères conducteurs, les polymères non-conducteurs remplis de
20 matériau conducteur de façon à rendre le polymère électriquement conducteur, et matériaux similaires. Le collecteur (3) est connecté électriquement à une électrode (1).

 Le procédé de fabrication et la cellule de stockage
25 d'énergie selon l'invention sont décrits plus en détail dans les exemples suivants. Ces exemples sont fournis à titre d'illustration et non à titre de limitation de l'invention.

Exemples

30 Dans les exemples, les électrodes sont fabriquées comme suit:

- mélange sous ultrasons de 95 % d'une matière carbonée séchée, mise en suspension dans l'éthanol à 70°C pendant 15 minutes, puis ajout de 5 % de PTFE à
35 partir d'une suspension aqueuse à 60 % en masse,
- évaporation et malaxage de la pâte en présence d'éthanol jusqu'à fibrillation complète du PTFE,
- séchage de la pâte à 100°C,

- recouvrement des collecteurs en aluminium, d'épaisseur variable (initialement 150 microns), par la pâte pour constituer l'électrode. Les collecteurs sont à 99,9% en Aluminium et l'épaisseur totale, après laminage est de 450 microns.

Les cellules sont assemblées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'eau et d'oxygène dont les teneurs sont inférieures au ppm. On prend deux électrodes carrées de 4cm² de surface entre lesquelles on, intercale un séparateur en polymère microporeux. On maintient le tout avec deux cales de PTFE et deux pinces en acier inox. L'élément est ensuite placé dans une cellule électrochimique contenant l'électrolyte (mélange acétonitrile et tétrafluoroborate de tétraéthylammonium).

Dans les exemples, le protocole de mesure électrochimique est le suivant.

- cyclage galvanostatique : on impose un courant constant de + ou - 20 mA aux bornes du condensateur et on établit une courbe de charge-décharge : la tension est suivie en fonction du temps entre 0 et 2,3 V. La capacité est déduite de la pente de décharge du condensateur et l'on exprime la capacité par électrode et par gramme de matériau actif en multipliant cette valeur par deux puis en divisant par la masse de matériau actif. On mesure la résistance par spectroscopie d'impédance. Ce test consiste à soumettre le condensateur à une tension sinusoïdale de faible amplitude mais de fréquence variable autour d'un point de fonctionnement ($V_s=0$; $I_s=0$). Le courant de réponse est déphasé par rapport à la tension d'excitation; l'impédance complexe est alors le rapport entre la tension et l'intensité, analogue à une résistance. On exprime la résistance comme la partie réelle de l'impédance, pour une fréquence de 1kHz, multipliée par la surface de l'électrode.
- tests de vieillissement réalisé de la manière suivante : un cyclage galvanostatique à +/-100 mA/cm²

est effectué entre 0 et 2,3 volts. La capacité est directement déduite de la droite de décharge du supercondensateur, et la résistance est mesurée à chaque fin de charge par une série d'impulsions en courant à 1 kHz. Les mesures réalisées à chaque cycle permettent de suivre l'évolution de la capacité et de la résistance du supercondensateur en fonction du nombre de cycles de charge-décharge. Le cyclage est effectuée autant de fois que nécessaire pour estimer le vieillissement

Exemple 1 (charbon pur)

On part d'un charbon actif de qualité 4S+ vendu par la société CECA, obtenu par traitement physique à la vapeur d'eau de bois de pin maritime. Le charbon testé a une granulométrie (mesure par diffraction laser) avec un D50 d'environ 9 microns. Ce charbon a subi un traitement supplémentaire en phase liquide d'abaissement de la teneur en cendres. Son pH est d'environ 7,5.

Les surfaces BET et volumes poreux, déterminés par la méthode DFT (pores en fentes) sont indiqués ci-dessus :

- Surface = 1078 m²/g
- Volume microporeux (<2nm) = 0,4 cm³/g
- Volume mésoporeux (2-50 nm) = 0,55 cm³/g
- Volume macroporeux (>50 nm) = 0,217 cm³/g

Les performances de ce charbon dans les tests présentés sont :

Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²		Résistance (Ohm.cm ² à 1 KHz)
85	à 100 mA/cm ² 64	1

30

Exemple 2 (NTC pur)

Les nanotubes utilisés proviennent de trois sources :

- NTC1. On prépare ces nanotubes par procédé CVD de décomposition de l'éthylène à 650°C-700°C sur un catalyseur au fer supporté sur alumine. Ces nanotubes sont majoritairement multiparois avec un diamètre externe de l'ordre de 10 à 30 nm. Ils subissent un traitement en milieu acide sulfurique pour diminuer leur teneur en alumine et en fer et la teneur en cendres, mesurée par TGA (ThermoGravimetric Analysis), est de l'ordre de 2,5%. La composition de ce nanotube, déterminée par analyse chimique, est : 0,02% en SiO₂, 0,3 % en Al₂O₃, 1,9% en Fe₂O₃, le reste étant du carbone.
- NTC2. Ces nanotubes sont aussi fabriqués par CVD. Ces nanotubes sont majoritairement des mono ou biparois avec un diamètre externe de l'ordre de 5 à 10 nm. Leur teneur en cendres, après traitement acide, est de l'ordre de 2% déterminée par TGA.
- NTC3. Ces nanotubes sont commerciaux. Ce sont des multiparois avec des diamètres externes dont la distribution de taille est plus large, de 20 à 80 nm. Leur teneur en cendres, déterminée par TGA est de 10,5 %. La composition du nanotube, déterminée par analyse chimique, est 6,4 % en SiO₂; 2,1 % en Al₂O₃; 2,5 % en Fe₂O₃ et 0,13% en TiO₂, le reste étant du carbone.

Les performances de ces NTCs dans les tests présentés sont :

	Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²)	Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²)
NTC 1	40	0,4
NTC 2	50	0,4

Exemple 3 (mélanges)

On mélange la poudre de nanotubes à la poudre de charbon actif, préalablement séchée, dans un mortier pour les homogénéiser, puis on les suspend dans l'éthanol à 70°C

sous ultrasons. On rajoute ensuite une suspension aqueuse de PTFE puis on procède à une évaporation du solvant et on récupère une pâte que l'on travaille en présence d'éthanol.

On mesure les performances de mélanges 4S+/NTC à raison de 15% de NTC par rapport à la masse totale d'électrode. On trouve les résultats indiqués ci-dessous :

	Capacitance (F/g)		Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²)
	à 5 mA/cm ²	à 100 mA/cm ²	
NTC 2	85	80	0,6
NTC 1	80	70	0,7
NTC 3	85	-	0,8

Les résultats montrent que pour les mélanges avec NTCs, la capacitance est peu, voire pas diminuée et se maintient mieux en fonction de la densité de courant tandis que la résistance est presque divisée par deux. La puissance utile est donc augmentée.

Exemple 4 (mélanges)

On mesure la performance de mélanges 4S+/NTC à raison de 50% de NTC par rapport à la masse totale d'électrode. On trouve les résultats indiqués ci-dessous :

	Capacitance (F/g)		Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²)
	à 5 mA/cm ²	à 100 mA/cm ²	
NTC 2	80	74	0,4
NTC 1	70	60	0,5

On obtient un résultat amélioré en résistance, avec une légère baisse de la capacitance.

Exemple 5

Dans cet exemple, on évalue le comportement au vieillissement des électrodes préparées selon l'invention. Le vieillissement consiste à effectuer 10000 cycles galvanostatiques entre 0 et 2, 3 V à 100 mA/cm².

	Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²		Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²)	
	Initiale	Après vieillissement	Initiale	Après vieillissement
Charbon pur	85	74	1	1,2
NTC 1 (+15%)	80	70	0,7	0,85
NTC 2 (+15%)	85	74	0,6	0,7

On constate que l'ajout de nanotubes de carbone diminue le vieillissement en résistance, ce qui permet de conserver plus longtemps la puissance du système.

Exemple 6

On teste un mélange charbon actif/NTC1 à raison de 5% en NTC. Le mélange est obtenu en dispersant tout d'abord dans l'eau les NTC au moyen d'un agitateur Ultra-Turrax à 15000 tours/minutes pendant 4 minutes, et en ajoutant sous faible agitation mécanique le charbon. On procède à une ultrasonication pendant 5 minutes. On élimine ensuite l'eau par simple filtration à 80°C. On obtient un mélange que l'on sèche à 100°C en étuve, sur lequel on procède à la préparation de l'électrode selon la méthode décrite dans l'exemple 3. Les résultats sont les suivants.

Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²		Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²)	
Initiale	Après vieillissement	Initiale	Après vieillissement
83	68	0,8	0,92

Les résultats montrent qu'un procédé de dispersion avec haut cisaillement permet d'utiliser une quantité plus faible de NTC.

Exemple 7

On teste un charbon à base de noix de coco,
5 microporeux, broyé à un D50 de 10 microns. La surface BET
et les volumes poreux sont indiqués ci-dessous :

- Surface = 1111 m²/g
- Volume microporeux = 0,45 cm³/g
- Volume mésoporeux = 0,016 cm³/g
- 10 - Volume macroporeux = 0,05 cm³/g

On change l'épaisseur combinée collecteur et électrode
de manière à la ramener à 550 microns. On obtient les
résultats suivants, avec et sans NTC1 à 15%, par
comparaison avec un mélange charbon additionné de noir
15 d'acétylène (NA) à 15%. Les NTCs mélangés par le procédé
selon l'invention permettent mieux que le noir d'acétylène
de maintenir la capacitance et la résistance au cours du
vieillissement.

	<u>Capacitance (F/g) à</u> 5 mA/cm ²)		<u>Résistance à 1 KHz</u> (ohm.cm ²)	
	<u>Initia</u> le	<u>Après</u> vieillissement	<u>Initia</u> le	<u>Après</u> vieillissement
Sans NTC 1	92	75	0,8	1,2
Avec NTC 1	85	80	0,6	0,64
Avec NA	83	74	0,7	0,8

20

Exemple 8

On teste un charbon de type chimique (BGX de CECA),
que l'on broie à un D50 proche de 10 microns et que l'on
réactive physiquement en atmosphère neutre à 800°C. La
25 surface BET et les volumes poreux sont indiqués ci-
dessous :

- Surface = 1566 m²/g
- Volume microporeux = 0,614 cm³/g
- Volume mésoporeux = 0,64 cm³/g
- 30 - Volume macroporeux = 0,401 cm³/g

On change l'épaisseur combinée collecteur et électrode de manière à la ramener à 450 microns. On obtient les résultats suivants, avec et sans NTC2 à 15%.

	Capacitance (F/g) à 5 mA/cm ²)		Résistance à 1 KHz (ohm.cm ²)	
	Initiale	après vieillissement	initiale	Après vieillissement
Sans NTC 2	95	82	1	1,27
Avec NTC 2	92	81	0,6	0,71

5

Les deux derniers exemples démontrent que l'invention est reproductible avec des charbons actifs et des NTCs d'origines et natures diverses.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'électrode à base de charbon actif et de nanotubes de carbone sur un collecteur
5 comprenant les étapes suivantes:

- (a) mélange d'une matière pulvérulente carbonée de départ et d'un solvant,
- (b) ajout d'un liant polymère et mélange jusqu'à homogénéisation,
- 10 (c) séchage de la pâte,
- (d) éventuellement malaxage de la pâte, et
- (e) recouvrement du collecteur.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel
15 l'étape a) est effectuée par ultrasonication.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape a) est effectuée à une température d'au moins 50°C.

20

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la matière pulvérulente carbonée de départ de l'étape a) est obtenue par un procédé comprenant les étapes suivantes:

- 25 (f) dispersion des nanotubes de carbone dans un solvant, de préférence de l'eau,
- (g) ajout du charbon actif et mélange,
- (h) séchage en la matière pulvérulente carbonée de départ.

30

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on procède à une ultrasonication après ajout du charbon actif.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5,
35 dans lequel la matière pulvérulente carbonée de départ est un mélange de charbon actif et de nanotubes de carbone, dans une proportion pondérale allant de 95/5 à 50/50.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel le liant est une suspension aqueuse de PTFE ou de styrène/butadiène.

5 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel l'étape d) est effectuée jusqu'à fibrillation du liant.

10 9. Procédé de préparation d'une pâte à base de charbon actif et de nanotubes de carbone comprenant les étapes a) à d) selon l'une des revendications 1 à 8.

10. Electrode à vieillissement amélioré obtenue par le procédé selon l'une des revendications 1 à 8.

15

11. Supercondensateur comprenant au moins une électrode selon la revendication 10.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° .1. / .1.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	21970 ATOR 179
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	04 02 437

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

PROCÉDE DE FABRICATION D'ELECTRODE, ELECTRODE AINSI OBTENUE ET
SUPERCONDENSATEUR LA COMPRENANT

LE(S) DEMANDEUR(S) :

ATOFINA
4/8, Cours Michelet
92800 PUTEAUX
FRANCE

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom		PLEE
Prénoms		Dominique
Adresse	Rue	3, Allée du Martin Pêcheur
	Code postal et ville	164140 LONS - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		TABERNA
Prénoms		Pierre-Louis
Adresse	Rue	5, chemin du Castelet
	Code postal et ville	131120 ROQUES sur Garonne - France
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

J.-C. VIEILLEFOSSE
02-1100

Paris, le 4 Août 2004

VIEILLEFOSSE Jean-Claude

